



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07053871 A**(43) Date of publication of application: **28.02.95**

(51) Int. Cl. **C08L 83/06**
C08K 5/54
C08L 83/08
C09J183/06
C09J183/08

(21) Application number: **06129041**
 (22) Date of filing: **10.06.94**
 (30) Priority: **11.06.93 US 93 76619**

(71) Applicant: **DOW CORNING CORP**
 (72) Inventor: **CIFUENTES MARTIN ERIC**
BRADY WILLIAM PATRICK
SCHMIDT RANDALL GENE
FENTON WILLIAM NEAL
STRONG MICHAEL R
VANWERT BERNARD
STICKLES DAVID LEROY

(54) **MOISTURE-CURABLE COMPOSITION
 CONTAINING AMINOALKOXY-FUNCTIONAL
 SILICONE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a moisture-curable compsn. which cures in a short time, has high instantaneous stickiness and green strength, and is useful for a coating or pressure-sensitive adhesive by compounding a specific hydroxyl-functional organopolysiloxane resin with a diorganopolysiloxane polymer.

CONSTITUTION: This compsn. comprises a

hydroxyl-functional organopolysiloxane resin (A) comprising $R_3SiO_{1/2}$ siloxane units (wherein R is a hydrocarbon or halogenated hydrocarbon radical) and $SiO_{4/2}$ siloxane units in a molar ratio of (0.5/1)-(1.2/1); a diorganopolysiloxane polymer (B) having at least two silicon-bonded alkoxy groups and at least one carbon-bonded amine group in its molecule and having a viscosity at 25°C of 20-100,000 Pa.s, the wt. ratio of A/B being (20/80)-(80/20); optionally, a hydrolyzable silane (C) as a stabilizer; and optionally, a catalyst (D).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53871

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 L 83/06 | L R Z | | | |
| C 0 8 K 5/54 | | | | |
| C 0 8 L 83/08 | L R U | | | |
| C 0 9 J 183/06 | J G G | | | |
| 183/08 | J G H | | | |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平6-129041 | (71) 出願人 | 590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORA TION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし) |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)6月10日 | (72) 発明者 | マーティン エリック シフエンテス アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, イースト スチュワート ロード 2539 |
| (31) 優先権主張番号 | 0 7 6 6 1 9 | (74) 代理人 | 弁理士 石田 敬 (外3名) |
| (32) 優先日 | 1993年6月11日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノアルコキシ官能シリコーンを含む湿分硬化性組成物

(57) 【要約】

【目的】 シリコーン塗布感圧性接着剤又はホットメルト感圧性接着剤のために適切な硬化性シリコーン組成物に関する。

【構成】 (i) $R_3SiO_{1/2}$ [Rは炭化水素及びハロゲン化された炭化水素基から選択される] で表わされるシロキサン単位及び $SiO_{4/2}$ シロキサン単位を含んで成る官能オルガノポリシロキサン樹脂; (ii) 少なくとも2つの珪素結合アルコキシ基及び少なくとも1つの炭素結合アミン基を有するジオルガノポリシロキサンポリマー; (iii) 場合によっては、加水分解性シラン; 及び (iv) 場合によっては、触媒を含んで成る湿分硬化性シリコーン組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿分硬化性シリコン組成物であって：

(i) $R_3 SiO_{1/2}$ [Rは炭化水素基及びハロゲン化された炭化水素基から選択される] で表わされるシロキサン単位及び $SiO_{4/2}$ シロキサン単位を含んで成るヒドロキシル官能オルガノポリシロキサン樹脂、ここで前記 $R_3 SiO_{1/2}$ シロキサン単位： $SiO_{4/2}$ シロキサン単位のモル比が0.5：1～1.2：1の値を有し；

(ii) 少なくとも2つの珪素結合アルコキシ基及び少なくとも1つの炭素結合アミン基をその分子に有するジオルガノポリシロキサンポリマー、さらに前記ポリマーは25℃で、20～100,000mPa・s（センチポアズ）の粒度を有し、前記樹脂：前記ポリマーの重量比が20：80～80：20の範囲で存在し；

(iii) 場合によっては、前記組成物に安定性を付与するのに十分な量の加水分解性シラン；及び

(iv) 場合によっては、前記組成物の硬化を促進するための十分な触媒を含んで成る組成物。

【請求項2】 湿分硬化性シリコンホットメルト感圧性接着剤組成物であって：

(i) $R_3 SiO_{1/2}$ [Rは炭化水素基及びハロゲン化された炭化水素基から選択される] で表わされるシロキサン単位及び $SiO_{4/2}$ シロキサン単位を含んで成るヒドロキシル固体官能オルガノポリシロキサン樹脂、ここで前記 $R_3 SiO_{1/2}$ シロキサン単位： $SiO_{4/2}$ シロキサン単位のモル比が0.5：1～1.2：1の値を有し；

(ii) 少なくとも2つの珪素結合アルコキシ基及び少なくとも1つの炭素結合アミン基をその分子に有するジオルガノポリシロキサンポリマー、さらに前記ポリマーは25℃で、20～100,000mPa・s（センチポアズ）の粒度を有し、前記樹脂：前記ポリマーの重量比が50：50～70：30の範囲で存在し；

(iii) 場合によっては、前記組成物に安定性を付与するのに十分な量の加水分解性シラン；及び

(iv) 場合によっては、前記組成物の硬化を促進するための十分な触媒、ここで前記組成物は、湿気への暴露に基づいてエラストマーに硬化する、室温で実質的に溶媒フリーの非スランブ性固体である；を含んで成る組成物。

【請求項3】 前記使用される加水分解性シラン(iii)の量が、前記加水分解性シラン：前記樹脂(i)上のヒドロキシル官能価のモル比が0.3：2.5になるような十分な量である請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 前記樹脂(i)のRがメチルである請求項3記載の組成物。

【請求項5】 前記ジオルガノポリシロキサンポリマー(ii)がポリジメチルシロキサンである請求項4記載の組成物。

【請求項6】 前記ポリジメチルシロキサンが、その分

子に式 $H_2 N-Q-Si(OR_{11})_2-O-$ [式中、Qは3～6個の炭素原紙を有する二価の炭化水素又は窒素置換炭化水素基であり、そして R_{11} が1～4個の炭素原紙を有するアルキル基である] で表わされる基を含む請求項5記載の組成物。

【請求項7】 前記ポリジメチルシロキサン(ii)の粘度が25℃で50～50,000mPa・s（cP）である請求項6記載の組成物。

【請求項8】 前記樹脂(i)のヒドロキシル含有率が2.5～4.5重量%である請求項7記載の組成物。

【請求項9】 前記ポリジメチルシロキサンにおいて、式 $H_2 N-Q-Si(OR_{11})_2-$ の基が末端であり、そしてQが $-CH_2CH_2N(H)CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 及び $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2CH_2-$ から選択され、そして R_{11} がエチル及びメチルから選択される請求項8記載の組成物。

【請求項10】 前記加水分解性シラン(iii)が、テトラキス（メチルエチルケトキシモ）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシモ）シラン及びビニルトリス（メチルエチルケトキシモ）シランから選択される請求項9記載の組成物。

【請求項11】 前記樹脂(i)：前記ポリジオルガノシロキサン(ii)の重量比が55：45～65：35である請求項10記載の組成物。

【請求項12】 前記加水分解性シラン(iii)がケトキシモシランである請求項10記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、シリコン塗布感圧性接着剤又はホットメルト感圧性接着剤のために適切である硬化性シリコン組成物に関する。本組成物は、アミノアルコキシ官能ジオルガノポリシロキサンポリマーに基づかれ、そして周囲の湿気への暴露に基づいて硬化する。

【0002】シリコン感圧性接着剤（この後、PSAと言及する）は典型的には少なくとも2種の主成分、すなわち線状シロキサンポリマー及びトリオルガノシロキサン(M)単位（すなわち $R_3 SiO_{1/2}$ 単位；ここでRは一価の有機基を示す）及びシリケート(Q)単位（すなわち $SiO_{4/2}$ 単位）を含んで成る粘着付与樹脂を含む。さらに、シリコンPSA組成物は一般的に、最終接着剤製品の種々の性質を最適化するためにいくつかの架橋手段（たとえば過酸化物又はヒドロシル硬化システム）を供給される。ポリマー成分により付与される高い粘度の観点において、それらのPSA組成物は典型的には、適用の容易さのために有機溶媒に分散される。それらのPSAのいくつかは、湿気への暴露により組成物の硬化を可能にする反応性基を含む。上記樹脂及びポリマー並びに他のパラメーターの性質が調整される場合、類似する組合せが塗布組成物中に配合され得る。

他の条件下で、ホットメルトPSAが得られる。次の引

例は従来技術の代表である：US-A4, 865, 920；US-A5, 162, 410；EPO529841 A1；JP-A4181, 487；US-A5, 091, 484及びUS-A4, 143, 088。

【0003】上記システムは周囲湿気によるそれらの硬化のためにアルコキシ官能基に依存すると同時に、それらはまた、適切な硬化速度を達成するために有機金属触媒も必要とする。そのような触媒の添加は、それらの化合物が副反応に寄与するので、一定の用途には所望されない。そのような反応は未硬化接着剤の保存寿命を減じ、そして硬化された生成物における網状結合の再配列及び逆転に寄与する。それらの副反応は、物性の劣化を導びく。さらに、揮発性有機化合物（VOC）発性の制御に対する現在の強調により、従来のPSA及び溶媒担持の塗布の使用が支持できない。結果として、ほとんど又はまったく溶媒を含まないシステムの必要性がある。さらに、多くの適用は、製品が溶媒の蒸発又は組成物の硬化を待たないで輸送され又は操作され得るように、その製品間に実質的に瞬間的な結合が形成されることが必要である。この特徴は“生強度”として本明細書において

【0004】従来技術の組成物のそれらの欠点は、本発明の塗布及びPSA組成物により除去される。本発明の組成物は、比較的短い時間で硬化するためにほとんど又はまったく触媒を必要としない。それらは上記副作用及び逆転に対してほとんど敏感ではない（すなわち、一定の硬化速度を得るためにまったく又はほとんど触媒を必要としない）。さらに、本発明の好ましい組成物は、高レベルの瞬間的粘着及び生強度を有する硬化性ホットメルトPSAであり、そして前記組成物は実質的に溶媒を有さない。本発明の好ましいシステムは、周囲条件下で非スランプ性固体であり、流動性液体状態に加熱され得、そして続いて、ホットメルト有機接着剤を配合するために従来使用されて来た方法により支持体に適用され得る。さらに、ワンパートシステム（One-Part

System）として長期間貯蔵され得る本発明の好ましいホットメルトPSAは、湿気への暴露に基づいて、エラストマーを形成するために硬化し、その対応する生強度値よりもさらに強い結合を付与する。硬化後、PSAを保持する組成物とは異なって、本発明の硬化されたPSA組成物は、硬化の後、取扱われ得、そして過剰の材料が意図された結合部分からオーバーフローする場合、制限された吸塵性及び汚染性を示す。そのような汚染は、美的透過性から及び電子適用において性を考慮して所望されない。

【0005】本発明は、(i) $R_3SiO_{1/2}$ [Rは炭化水素基及びハロゲン化された炭化水素基から選択される] で表わされるシロキサン単位及び $SiO_{4/2}$ シロキサン単位を含んで成るヒドロキシル官能オルガノポリシ

ロキサン樹脂、ここで前記 $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位： $SiO_{4/2}$ シロキサン単位のモル比が0.5：1～1.2：1の値を有し；(ii) 少なくとも2つの珪素結合アルコキシ基及び少なくとも1つの炭素結合アミン基をその分子に有するジオルガノポリシロキサンポリマー、さらに前記ポリマーは25℃で、20～100,000 mPa·s（センチポアズ）の粒度を有し、前記樹脂：前記ポリマーの重量比が20：80～80：20の範囲で存在し；(iii) 場合によっては、前記組成物に安定性を付与するのに十分な量の加水分解性シラン；及び(iv) 場合によっては、前記組成物の硬化を促進するための十分な触媒を含んで成る湿気硬化性シリコン組成物を提供する。

【0006】本発明の成分(i)は、 $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位及び $SiO_{4/2}$ シロキサン単位を含んで成る可溶性ヒドロキシル官能オルガノポリシロキサン樹脂である。用語“可溶性”とは、オルガノポリシロキサンが炭化水素液体、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン及びヘプタンに又はシリコン液体、たとえば環状又は線状ポリジオルガノシロキサンに溶解され得ることを意味する。好ましくは、樹脂は下記のように成分(ii)に溶解できる。

【0007】樹脂(i)についての式において、Rは好ましくは20個以下、最っとも好ましくは1～10個の炭素原紙を有する炭化水素及びハロゲン化された炭化水素基から選択された一価の基を示す。適切なR基の例は、アルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル及びオクタデシル；脂環式基、たとえばシクロヘキシル；アリール基、たとえばフェニル、トリル、キシリル、ベンジル、 α -メチルスチリル及び2-フェニルエチル；アルケニル基、たとえばビニル；及び塩素化された炭化水素基、たとえば3-クロロプロピル及びジクロロフェニルを包含する。

【0008】成分(ii)における成分(i)の溶解性を高めるためには、成分(ii)の主要有機基と成分(i)の主要有機基とが適合するように選択することが所望される。好ましくは、成分(i)についての式においては、少なくとも1/3、及びより好ましくは実質的にすべてのR基がメチル基である。好ましい $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位の例は、 $Me_3SiO_{1/2}$ 、 $PhMe_2SiO_{1/2}$ 及び $Ph_2MeSiO_{1/2}$ （ここで、Meはメチルを示し、そしてPhはフェニルを示す）を包含する。

【0009】成分(i)は、樹脂性部分を包含し、ここで $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位（すなわちM単位）が、 $SiO_{4/2}$ シロキサン単位（すなわちQ単位）に結合され、それらの個々は少なくとも1つの他の $SiO_{4/2}$ シロキサン単位に結合される。いくつかの $SiO_{4/2}$ シロキサン単位は、 $HOSiO_{3/2}$ 単位（すなわちTOH単位）をもたらしヒドロキシル基に結合され、そ

10

20

30

40

50

れによって、オルガノポリシロキサン⁵の珪素結合ヒドロキシル含有率を説明する。樹脂性部分の他に、成分

(i) は、式 $(R_3 SiO)_4 Si$ を有するネオペンタマーオルガノポリシロキサンから実質的に成る少量の低分子量材料を含み、ここで前記ネオペンタマーは樹脂の調製において副生成物である。

【0010】本発明のためには、 $R_3 SiO_{1/2}$ シロキサン単位： $SiO_{4/2}$ シロキサン単位の比は、それぞれ 0.5 : 1.2 のモル比を有する。(i) の合計 Q シロキサン単位に対する合計 M シロキサン単位のモル比は 0.6 ~ 0.95 の間であることが好ましい。上記 M / Q モル比は、 ^{29}Si 核磁気共鳴 (NMR) により容易に得られ、この技法は、M (樹脂)、M (ネオペンタマー)、Q (樹脂)、Q (ネオペンタマー) 及び T O H のモル含有率の定量測定できる。本発明のためには、M / Q 比、すなわち $\{M (樹脂) + M (ネオペンタマー)\} / \{Q (樹脂) + Q (ネオペンタマー)\}$ は、(i) の樹脂性及びネオペンタマー部分の珪素基の合計数に対する、(i) の樹脂性及びネオペンタマー部分のトリオルガノシロキシ基の合計数の比を表わす。上記 M / Q モル比の定義は、樹脂 (i) の調製に起因するネオペンタマーについて説明し、そしてネオペンタマーのいづれか意図的な添加を説明するものではないことが理解される。

【0011】本発明の好ましいホットメルト P S A 組成物のためには、樹脂 (i) は室温で固体であるべきである。すなわち、それは周囲温度以上、好ましくは 40℃ 以上の軟化点を有すべきである。この条件が現実化されない場合、得られる P S A は、非スランブ性特性を示さない。

【0012】成分 (i) の樹脂性部分は、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により測定される場合、1, 500 ~ 15, 000 の数平均分子量 (Mn) を有することがさらに好ましく、ここでネオペンタマーのピークは測定から除外される。この分子量測定においては、M / Q 樹脂の狭い部分が GPC 装置を検定するために使用され、ここで前記画分の絶対分子量が蒸気相浸透圧法のような技法によりまず、確かめられる。この分子量は好ましくは 3, 000 以上、最も好ましくは 4, 500 ~ 7, 500 である。なぜならば、得られる硬化された接着剤の熱保持が、Mn が 3, 000 以下の場合よりも有意に高いからである。用語「熱保持」とは、本明細書においては、高温 (たとえば 150℃) で、硬化された P S A の接着強さとして定義される。

【0013】成分 (i) は良く知られた方法により調製され得る。それは好ましくは、US-A 3, 627, 851 及び US-A 3, 772, 247 により変性されるような US-A 2, 676, 182 のシリカヒドロゾルキャッピング法により調製される。それらの方法は、有機溶媒、たとえばトルエン又はキシレンを使用し、そして樹脂が典型的には 1 ~ 6% (樹脂固体の重量に基づ

く) のヒドロキシル含有率を有する (この値は好ましくは 2.5 ~ 4.5 重量%である) 溶液を提供する。当業界において良く知られているように、樹脂のヒドロキシル含有率は、クロロシラン又はシラザン、たとえばトリメチルクロロシラン又はヘキサメチルシラザンにより樹脂をキャッピングすることによって減じられ得る (たとえば 0.5 重量%まで)。そのようなキャップされた樹脂は、より高いヒドロキシルレベルを有する樹脂を含む組成物よりも、ゲルを形成する低い傾向を有する本発明の組成物を提供する。

【0014】本発明の成分 (ii) は、その分子に少なくとも 2 つの反応性珪素結合アルコキシ基及び少なくとも 1 つの炭素結合アミン基を含むジオルガノポリシロキサンポリマーであり、ここで前記アルコキシ基は 1 ~ 4 個の炭素原紙を有する。「反応性」とは、アルコキシ基が湿気に暴露される場合に、本発明の組成物の硬化を可能にする水と反応するであろうことを意味する。ジオルガノポリシロキサン (ii) の反復単位は $R_2 SiO_{2/2}$ シロキシ単位であり、ここで R は、成分 (i) のために上記で記載された同じ炭化水素及びハロゲン化された炭化水素基から独立して選択される。成分 (ii) は、単一のジオルガノポリシロキサン又は複数の異なったジオルガノポリシロキサンの混合物を含んで成る。たとえば、成分 (ii) は、その分子に、加水分解性官能価、たとえばアルコキシ又はケトキシモを有するポリジオルガノシロキサンを含むことができる。成分 (ii) を含んで成るポリマーの重合度 (DP) は、このポリマーが 25℃ で 20 ~ 100, 000、好ましくは 50 ~ 50, 000 及び最も好ましくは 350 ~ 15, 000 mPa · s

(センチポアズ) の粘度を有するような重合度である。成分 (ii) の鎖にそって少なくとも 50% 及び好ましくは少なくとも 85% の有機基がメチル基であることが好ましく、その基はジオルガノポリシロキサンにいづれかの態様でも分布され得る。さらに、成分 (ii) は、それが上記粘度必要条件を満たす場合、20 モル%までのシロキサン枝分れ鎖部位を含む。

【0015】アルコキシ及びアミン官能価は、ジオルガノポリシロキサンポリマーの末端に、そのポリマーの鎖にそって又は両者に位置する。好ましくは、良官能価は、ポリマーの同じ珪素原子に結合される。上記のように、アルコキシ基は、珪素原子を通してポリマー鎖に結合し、そしてアミン基は有機結合基を通してポリマーの珪素原子に結合される。

【0016】本発明においては、アルコキシ官能基は、式 $R_a (R''O)_{3-a} SiG-$ [式中、R は上記の通りであり、R'' は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、G はポリマー鎖の珪素原子と末端単位の珪素原子とを連結する二価の基であり、そして a は 0 又は 1 である] により表わされる一般形を有する。

【0017】G は、加水分解性でなく、そしてポリマー

(ii) の主鎖に末端アルコキシ官能単位を連結し、ここで前記末端単位は組成物の硬化の間、除去されず、そしてその硬化反応が逆効果を与えないようないづれかの二価の基又は原子を表わす。Gにより表わされる加水分解的に安定した結合は、酸素、炭化水素、たとえばアルキレン及びフェニレン、及び酸素、窒素及び硫黄から選択された1又は複数のヘテロ原子を含む炭化水素基を包含する。結合基Gのための適切な構造は、 $-(OSiMe_2)CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2SiMe_2)$ 、 $(OSiMe_2)CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2SiMe_2)O-$ 、 $-(CH_2CH_2SiMe_2)(OSiMe_2)O-$ 、 $-(CH_2CH_2SiMe_2)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $(OSiMe_2)O-$ 及び $-O-$ を包含する。アルコキシ基の特定の例は、 $(MeO)_3SiCH_2CH_2-$ 、 $(MeO)_3SiO-$ 、 $Me(MeO)_2SiO-$ 、 $(EtO)_3SiO-$ 、 $(MeO)_3SiCH_2CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2CH_2-$ 及び $(MeO)_3SiCH_2CH_2SiMe_2O-$ （ここで、Etはエチル基を表わす）のような構造を包含する。そのような基を有するジオルガノポリシロキサンポリマーの調製は、ED0529841A1に詳細に記載されている。代表的な式 $(MeO)_3SiO-$ 及び $Me(MeO)_2SiO-$ を有する湿気反応性基は、当業界において良く知られているように、それぞれ式 $(MeO)_4Si$ 及び $Me(MeO)_3Si$ を有する化合物によりシラノール末端ジオルガノポリシロキサン中に導入される。

【0018】アミン基は、式 $N(R^{11})_2-Q-$ により表わされ、ここで R^{11} は水素、フェニル及び1~6個の炭素原子を有するアルキル基から独立して選択され、そしてQは3~6個の炭素原子を有する二価の炭化水素又は窒素置換炭化水素連結基である（すなわちアミン官能価は第一、第二又は第三であり得る）。好ましくは、アミン基は第一アミン官能価を含む。適切なアミン基の特定の例は、 $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2NH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2NH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NMe_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2NMe_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2N(Me)H$ 、 $-CH_2CH_2CH_2N(Et)H$ 、 $-CH_2CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2NH_2$ 及び $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ を包含する。アルコキシ基及びアミン基を含むジオルガノポリシロキサン(ii)は、ヒドロキシル官能ジオルガノポリシロキサンとアミン官能アルコキシシランとを反応することによって調製され得、この反応は、アルコキシ基及びアミン基の両者が同じ珪素原子上に存在するポリマーを提供する。従って、たとえばヒドロキシル官能ポリジメチルシロキサンは次

のスキームに従って反応せしめられ得る： $H_2N-Q-Si(OR^{11})_3 + HO-(ポリジメチルシロキサン) \rightarrow H_2N-Q-Si(OR^{11})_2-O-(ポリジメチルシロキサン) + R^{11}OH$ 、ここでQは上記の通りであり、そして R^{11} は1~4個の炭素原子を有するアルキル基である。他方、上記反応は、異なった珪素原子上のアミン基及びアルコキシ基の統計学的分布を有するポリジオルガノシロキサンを得るために、アルコキシシラン、たとえばメチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン又はフェニルトリメトキシシラン及びアミン官能アルコキシシランの混合物を用いて実施され得る。前記スキームは連続的に又は同時に実施され得る。さらに、異なった構造体が、シロキサン再分布触媒、たとえばアルキル金属ヒドロキシド又はシラノレートを用いて追加のジオルガノシロキサン単位により上記ポリマーを平衡化することによって調製され得る。そのような平衡化方法はまた、環状ジオルガノポリシロキサン、アミノアルコキシシラン及びアルコキシシランの混合物を反応せしめることによってアルコキシ及びアミン基の統計学的分布を得るためにも使用され得る。本発明の好ましいポリジオルガノシロキサン(ii)は、式 $H_2N-Q-Si(OR^{11})_2-O-$ を有する基を末端に有する線状ポリジメチルシロキサンであり、ここでQは $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 又は $-CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2CH_2-$ であり、そして R^{11} はエチル又はメチルである。

【0019】本発明の加水分解性シラン(iii)は、式 $R^{12}-4-ySiX_y$ により表わされ、ここで R^{12} は1~6個の炭素原子を有する炭化水素基及びハロゲン化された炭化水素基から選択される。Xは加水分解性基、たとえばアルコキシ、アセトアミド又はケトキシム基であり、そして y は1~4である。好ましくは、シラン(iii)のXは、一般形 $-ON=C(R^{12})_2$ で表わされるケトキシム基であり、ここで個々の R^{12} は1~6個の炭素原子を有するアルキル基又はフェニル基を独立して表わす。これは、樹脂(i)が4,000以上の数平均分子量を有し、そしてたとえばアルコキシシランの使用が本発明の調製の間、所望しないゲル化を防ぐことが示されていない場合に特に好ましい。そのような好ましいケトキシムシランの特定の例は、テトラキス(メチルエチルケトキシム)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトキシム)シラン及びビニルトリス(メチルエチルケトキシム)シランを包含する。

【0020】さらに使用される任意の触媒(iv)は、湿気への暴露に基づいて本発明の組成物の硬化を促進する。それは、珪素上のアルコキシ基の加水分解及び続く縮合を促進することが当業界において知られている化合物から選択され得る。適切な硬化触媒は、カルボン酸の

第IV錫塩、たとえばジブチル錫ジラウレート及び有機チタン化合物、たとえばテトラブチルチタネート及びキレート化剤によるそれらの塩の部分的キレート化誘導体、たとえばアセト酢酸エステル及びβ-ジケトンを含む。

【0021】本発明の組成物において、樹脂(i)：ジオルガノポリシロキサンポリマー(ii)の重量比は、20：80～80：20の範囲である。その組成物がホットメルトPSAである場合、この比は、50：50～70：30、好ましくは55：45～65：35の範囲であるべきである。そのような比は、室温で非スランプ性固体であり、そしてエラストマーを形成するために硬化する湿分硬化性ホットメルトPSAを提供する。この比が50：50以下である場合、組成物は、非スランプ特性を示さない流体である。この比が70：30以上である場合、組成物は硬化に基づいて脆化された材料を生成する高められた傾向を示す(すなわち、それらはエラストマーを形成しない。“非スランプ性”とは、その材料が、60cm³のジャーが前記材料により1/3の容量まで満たされ、そして室温(すなわち25℃)でその横側に傾けられる場合、20分以内に流れが実質的に観察されないような固体であることを意味する。これは、1ラジアン/秒で測定される場合、 $2 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7$ mPa・s(cP)の範囲の最少室温動的粘度に相当する。本発明のホットメルト組成物は高温で流動し、そして従来のホットメルトガンから容易に押出され得る(すなわち、動的粘度は好ましくは、200℃以下で 10^4 mPa・s(cP)である)。

【0022】任意の加水分解性シラン(iii)が、前記組成物に安定性を付与するのに十分なレベルで本発明の組成物に使用される。従って、加水分解性シラン(iii)を含まない多くの組成物が硬化し、そして本発明の一般的なパラメーターに適合したとしても、少量の加水分解性シランが組成物に安定性を付与するために好ましく、その結果、それはゲルを形成しないで、長期間、たとえば数カ月間、貯蔵され得る。これは、樹脂(i)が1重量%以上のヒドロキシル基を含む場合に特に真実である。従って、樹脂(i)上の加水分解性シラン：ヒドロキシル官能価のモル比が少なくとも0.3、好ましくは0.6：2.5であるように、本発明の組成物に加水分解性シランを添加することが好ましい。

【0023】最後に、触媒(iv)が、硬化速度をさらに促進する場合に添加され得る。その量は、通常の実験を通して当業者により容易に決定され得る。それは典型的には、樹脂及びポリマー固体の合計重量に基づいて0.01～3.0重量%である。

【0024】加水分解性シラン(iii)を伴わないで本発明の組成物を調製するためには、ポリジオルガノシロキサン(ii)が樹脂(i)の有機溶媒溶液と共に十分に混合される。使用される溶媒は好ましくは、上記のよう

に、樹脂成分を調製するために使用されるものである。

加水分解性シランが使用される場合、それはまず、樹脂(i)の溶液と共にブレンドされ、そして次に、ジオルガノポリシロキサン(ii)がこの組合せと共に混合される。次に、有機溶媒が、本発明のホットメルトPSAのために必要とされるように、実質的に溶媒フリーの組成物を提供するためにストリップされ得る。そのストリップ(脱着)は、パッチ操作において、90℃～150℃及び1.3KPa(10mm)の水銀圧で、真空中で混合物を加熱することによって効果的に達成され得る。溶媒の除去はまた、いくつか既知の技法、たとえば不活性ガスの蒸気との接触、蒸発、蒸留、薄フィルムストリップ及び同様の技法により達成され得る。過度に高い温度は、すべての成分が脱着されるので回避されるべきである。200℃、及び好ましくは150℃の温度を越えるべきではない。触媒(iv)は、所望の時点で添加され得る。この触媒はまた、樹脂(i)及びポリジオルガノシロキサン(ii)の溶液にも添加され得る。

【0025】もちろん、上記方法は、本発明の組成物の早熟硬化を防ぐために湿気の不在下で実施され得ることが理解される。これはまた、組成物の続く貯蔵にもあてはまる。一般的に、少量の任意の成分が本発明の組成物に添加され得る。たとえば、酸化防止剤、顔料、安定剤及び充填剤が、それらが本明細書に規定される必要条件を実質的に変えない限り添加され得る。

【0026】本発明の組成物は、当業界において良く知られた技法により種々の支持体に適用され得る。たとえば、粘度が十分に低く又は溶媒により調節される場合、それらのシステムは支持体上に塗布され、そして接着剤又は塗布組成物として使用され得る。

【0027】そのシステムがホットメルトPSAである場合、それらの配合物は、有機ホットメルト配合物を分散するために現在使用される方法(たとえばホットメルトガン、ホットスプレー、熱延伸棒による押出し又は延伸、加熱されたドクターブレード及びカレンダーロール)により適用され得る。後者の方法における通常の要因は、組成物が適用の前、流動性を誘発するのに十分な温度に加熱されることである。周囲温度への冷却に基づいて、本発明のホットメルト組成物は、成分又は支持体をお互いに結合するために使用され得る粘着性非スランプ性PSAである。他方、結合は、接着剤がまだ暖かい間に生じるが、しかしその接着剤はそれらの条件下で高い応力を支持せず、そして結合された部分は、PSAが冷却されるまで、一定位置に保持されるべきである。

【0028】本発明の組成物が支持体上に塗布され、又は成分を結合するために使用された後、その組合せは周囲の空気にさらされ、その粘着性を保持するか又は実質的に不粘着性の表面を形成するかいづれかのエラストマーに前記組成物を硬化する。“実質的に不粘着性”とは、表面が測定しうる程度の粘着性を示さず、そして接

触すると乾燥性又は乾燥性に近い状態を感じることを示すために使用される。この硬化工程の完結のために必要とされる時間は、どの触媒が使用されるか、触媒レベル、温度及び湿度に依存して、約1日～1カ月以上の期間である。この硬化の結果として、本発明のホットメルトPSA組成物の接着強度はひじょうに増強される。

【0029】本発明の組成物は、シリコンコーティング及びPSAにより現在供給されているのと同じ多くの用途に、特に自動車、電子、構造、医学、電気、建築、宇宙及び海洋（たとえば抗汚染性コーティング）のような産業に利用できる。次の例は、本発明の組成物をさらに例示するが、本発明を限定するものではない。特にことわらない限り、例におけるすべての部及び％は重量に基づくものであり、そしてすべての測定値は25℃で得られた。

【0030】アルファベット順に列挙される次の成分は、次の例に使用される。

流体A=25℃で0.07Pa・s(70cP)の粘度を示すシラノール末端ポリジメチルシロキサン200部及びr-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(95%の純度)40.6部の反応生成物；ここでポリジメチルシロキサンがシランにゆっくりと添加された。その混合物を、40℃で1時間、及び次に60℃でさらに2時間反応せしめた。得られた流体は78mPa・s(cP)の粘度を有した。

【0031】流体B=400の平均重合度を有するシラノール末端ポリジメチルシロキサン(粘度=2,000mPa・s(cP))200部及びr-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(95%の純度)3.5部の反応生成物；ここでポリジメチルシロキサンがシランにゆっくりと添加された。その反応は55～60℃で2時間行なわれ、そして実質的にすべての開始シラノール基が反応された。

【0032】流体C=15の平均重合度(DP)を有するシラノール末端ポリジメチルシロキサン75部とr-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン15部との反応生成物。

【0033】流体D=シラノール基に基づいて過剰理論量のr-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランと0.075Pa・s(75cP)の粘度を有するシラノール末端ポリジメチルシロキサンとを反応せしめることによって調製されたポリジメチルシロキサンのイソプロパノールにおける5重量%溶液。

【0034】流体E=40の平均重合度を有するメチルジメトキシシロキサン末端ポリジメチルシロキサン25%及び流体B75%から成る混合物。

MTO=式 $\text{MeSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Et})\text{Me})_3$ (ここで、Etはエチル基を示す)で表わされるメチルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン。

【0035】樹脂1=0.63:1のモル比でのトリメ

チルシロキシ単位及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位から実質的に成り、そして3.7重量%の珪素結合ヒドロキシル含有率及び5,000の数平均分子量(Mn)を有する固体MQ樹脂のキシレンにおける72%溶液。

【0036】樹脂2=0.8重量%の残基珪素結合ヒドロキシル含有率を付与するためにトリメチルシロキシ基によりキャップされている樹脂1のキシレンにおける62%溶液。

樹脂3=1.1:1のモル比でトリメチルシロキシ単位及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含み、そして3.2重量%の珪素結合ヒドロキシル含有率及び2,700のMnを有する固体MQ樹脂のキシレンにおける81%溶液。

【0037】TBT=テトラn-ブチルチタネート。TDIDE=2.5-ジイソプロポキシビス(エチルアセテート)チタン。

【0038】上記樹脂の数平均分子量10、35℃でVarian TSK4000+2500カラム、1ml/分でのクロロホルム移動相及びSi-O-Siを検出するために9.1μmで設定されたIR検出器を用いて、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により決定された。GPCは、標準として類似する樹脂の狭い画分を用いて検定された。ここで報告されるMn値は、樹脂成分に存在するネオペンタマー($\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{Si}$ を排除する。上記樹脂のヒドロキシル含有率はFTIRにより決定された。樹脂中のトリメチルシロキシ/ $\text{SiO}_{4/2}$ 比は ^{29}Si NMRにより測定され、そしてこの場合、報告される結果は、樹脂に存在するネオペンタマー成分を包含する。

【0039】接着試験

PSA組成物の接着強さを、プラスチック製ボックス構造体を用いて、周囲条件下で硬化時間の関数として測定した。ボックス構造体は、4つの統合して形成された側壁及び検出できる形状-嵌合底部プレートから構成された。そのボックスは一般的に、3.5cm幅×6cm長さの長方形断面を有し、1.5cmの壁の高さを有し、そして5mmの壁厚を有した。個々の側壁は、前記底のプレートを受けるためにその底内部端にそって3mmの幅の嵌込みステップを有し、その結果、前記底のプレートの外面は、前記ステップ上に嵌合される場合、前記端と共に埋込まれる。

【0040】典型的な接着評価においては、プレートは離され、そして溶融されたPSAの薄いピースが、3mmの幅のステップにそって、加熱された金属カートリッジ(約150℃)から押出された。底のプレートを一定位置に加圧し、ステップ上で接着剤を接触し、そしてそれによって開放上部を有するボックスを提供した。ボックスはさらに、その反対側の壁の特定ジグにおける拘束を可能にするその2つの壁に外部突出を有し、同時に、底のプレートは、アーバプレス装置のラムによりプッシュされ、ここで前記装置は適用された力を測定するよう

に改良されている。壁部分から底のプレートをブッシュするのに必要な力が記録され、そして試験が周囲条件下で種々の貯蔵時間で同一のボックス構造物に対してくり返えされ、接着性及び硬化によるその改良点が評価された。

【0041】＜実施例＞

例1

樹脂2 (73.3 g) を、流体A 25.5 g と共に混合した。この混合物を、150℃及び約0.27のKPa (2mmのHg圧力) でストリップし、溶媒及び過剰のシランモノマーを除去した。熱く且つ注ぐことが可能な状態のまま、生成物を金属カートリッジに移し、そして冷却せしめた。生成物は、65/35の樹脂/ポリマー比を有する非スランプ性ホットメルトPSAであった。

【0042】(比較) 例1A

樹脂2を、54 mPa・s (cP) を有する、メチルジ*

サンプル プレートを離層するために必要とされる力 (ポンド/kg)

| | 20分 | 1時間 | 24時間 | 1週間 |
|-------|---------|-----------|---------|----------|
| 例1 | 74/33.6 | 88/37.7 | 96/43.6 | 186/84.4 |
| 比較例1A | 55/25.0 | 45.5/20.7 | 74/33.6 | 85/38.6 |
| 比較例1B | 81/36.8 | 80/36.3 | 46/20.9 | 53/24.1 |

【0045】本発明の組成物は、有意に高い接着強さを達成し、そして触媒されていないメトキシ官能システム又は触媒されたその変種のいづれよりも短い時間で達成されたことが見出された。

【0046】例2

樹脂2 (67.6 g) を、流体B 28.0 g と共に混合し、そして例1におけるようにしてストリップした。まだ熱く且つ注ぐことが可能な状態のまま、生成物を金属カートリッジに移し、それを冷却した。生成物は、60/40の樹脂/ポリマーの比を有する非スランプ性ホットメルトPSAであった。この組成物を上記のようにして評価した。

| 硬化時間 | 力 (ポンド/kg) |
|------|------------|
| 10秒 | 45/20.4 |
| 20分 | 60/27.2 |
| 1時間 | 80/36.3 |
| 4時間 | 90/40.9 |

【0047】(比較) 例2

この例は、例2に記載される接着剤組成物に類似する組成物の接着強さの遅い不着性をなし、ここで前記ポリマーはアルコキシ官能流体であって、そして組成物は、接着剤における架橋を促進するために有機金属触媒を含まない。樹脂/ポリマーのブレンドを、48.4部の樹脂2及び約400の生合度を有するメチルジメトキシシロキシ末端ブロックされたポリジメチルシロキサン20部を混合することによって調製した。この組合せを例1におけるようにして脱蔵し、金属カートリッジに移し、そして上記のようにして試験した。

*メトキシシロキシ末端ブロックされたポリジメチルシロキサン24.5 g と共にブレンドした。その混合物を例1におけるようにしてストリップした。次に、生成物を金属カートリッジに移し、そして冷却した。樹脂/ポリマーの比は65/35であった。

【0043】(比較) 例1B

比較例1Aをくり返した。但し、TBT触媒0.35 g が、まだ熱い状態のまま、混合物に分散された。樹脂/ポリマーの比は65/35であった。それらの3種の組成物の個々を、ホットメルトガン中に充填し、そして加熱し、そしてボックス構造物に適用し、そして上記のようにして試験した。周囲条件下で硬化時間の関数としての測定された接着剤値は、次の表に示される。

【0044】

【表1】

| 硬化時間 | 力 (ポンド/kg) |
|------|------------|
| 1分 | 6/2.7 |
| 20分 | 13.5/6.1 |
| 1時間 | 21.5/9.8 |
| 24時間 | 36/16.3 |
| 8日 | 40.5/18.7 |

【0048】例3

樹脂2 (69.89 g) を流体F 26.6 g と共に混合し、そしてこの組合せを、そのシステムを1.3 KPa (10mmHg) 以下及び150℃で加熱することによって脱蔵した。次にその脱蔵された生成物を金属カートリッジに移し、そして冷却した。生成物は62/38の樹脂/ポリマーの比を有する非スランプ性ホットメルトPSAであった。この生成物を、上記ボックス構造物を用いて試験し、そして8日後、そのボックスの底プレートを離層するために必要とされる力は、98.1 kg (216ポンド) であることが測定された。破壊された界面の試験は、結合が凝集的に機能しないことを示唆した。

【0049】(比較) 例3

例3の接着剤配合物に類似する配合物を調製した。但し、トリエトキシシロキシ末端ブロックされたポリジメチルシロキサンを、ポリマー成分として使用した。テトラエチルオルトシリケート (36.1 g) を、40のDP及び70 mPa・s (cP) の粘度を有するシラノール末端ブロックされたポリジメチルシロキサン流体200 g と共に十分にブレンドした。その混合物を40℃に加熱し、この点で、1.0 g のテトラブチルチタネートを添加した。次に、その混合物を加熱し、そして60℃

で2時間維持した。その反応生成物を室温に冷却し、そして次に、回収した。

【0050】樹脂2 (69.9 g) を、上記で調製されたトリエトキシシロキサン末端ブロックされたポリジメチルシロキサン流体26.6 gと共に混合し、そして次にこの組合せを例3におけるように脱蔵した。また、62/38の樹脂/ポリマーの比を有する生成物を金属カートリッジに移し、そして前記のようにして試験した。8日後、ボックス構造物の底プレートを離層するのに必要とされる力は、約41.8 kg (92ポンド) であることがわかった。破壊された界面の試験は、結合が凝集的に機能しないことを示した。

【0051】例4

この例は、接着剤組成物へのアルコキシ官能及びアミノアルコキシ官能ポリオルガノシロキサンのブレンドの使用を例示する。樹脂1 (58.2 g)、流体E 28.0 g、95%の純度のMTO 24.4 g及びテトラブチルチタネート0.35 gを組合し、そしてガラス製反応器において十分にブレンドした。次に、その混合物を1.3 KPa (10 mmHg) よりも高くない最終圧力で150°Cの温度に加熱した。次に、約0.35 gのTDIDEを、脱蔵され、溶融された混合物に分散し、この後、その混合物を金属カートリッジに移し、ここで前記材料を室温に冷却した。その生成物は、500,000 mPa·s (cP) の粘度及び65/35の樹脂/ポリマーの比を有する流体であった。

【0052】この接着剤組成物を、上記のようにして室温での硬化時間の関数としてその接着強さについて評価し、その結果は下記に示される。

| 硬化時間 | 力 (ポンド/kg) |
|------|------------|
| 20分 | 7/3.2 |
| 1時間 | 13/5.9 |
| 24時間 | 121/54.9 |

樹脂/ポリマー比

| 硬化時間 | 75/25 | 70/30 | 65/35 |
|------|-----------|------------|------------|
| 4時間 | 4ポンド/1.8 | 66ポンド/30.0 | 38ポンド/17.3 |
| 1日 | 10ポンド/4.5 | 27ポンド/12.3 | 66ポンド/30.0 |
| 7日 | 6ポンド/2.7 | 32ポンド/14.5 | 96ポンド/43.6 |

【0058】例7

例1の方法を用いて、65/35の樹脂/ポリマーの比での樹脂3及び流体Dに基づくPSAを調製した。この場合、0.5重量%のオクタン酸第一錫触媒をサンプルB (下記表を参照のこと) に添加し、そして脱蔵段階の間、存在した。脱蔵段階の完結後、熱い生成物の一部を小さなバイアル中に注いだ。組成物を室温に冷却した後

>200/>90.8

* 7日

【0053】例5

樹脂1 (58.2 g)、流体B 28.0 g及びMTO 24.4 gを混合し、そしてTBT 0.35 gをそれに分散した。次に、その混合物を、1.3 KPa (10 mmHg) よりも高くない最終圧力で、150°Cの温度でストリップした。次に、約0.35 gのTDIDEを、脱蔵され、溶融された混合物に分散し、この後、その混合物を金属カートリッジに移した。その生成物は、60/40の樹脂/ポリマーの比を有する非スランプ性ホットメルトPSAであった。

【0054】このホットメルトPSA組成物を、上記のようにして、室温で硬化時間の関数としてその接着強さについて評価し、その結果は下記に示される。

| 硬化時間 | 力 (ポンド/kg) |
|------|------------|
| 2分 | 18/8.2 |
| 1時間 | 30/13.6 |
| 14時間 | 94/42.7 |

【0055】(比較) 例4

例5の方法をくり返した。但し、フェニルトリメトキシシラン (モル基礎の) を、MTOと交換した。その混合物は加工の間、ゲル化した。この比較例は、樹脂の分子量が4,000以上である場合、ケトキシモシランの好ましい使用を示し、そして1重量%以上の珪素結合ヒドロキシルを含む。

【0056】例6

例1の方法を用いて、樹脂3及び流体Cに基づくホットメルトPSAを調製し、ここで触媒は使用されず、そして樹脂/ポリマーの比は下記表に示される。上記のようにして試験を行ない、そして樹脂/ポリマーの比の効果を観察し、その結果は下記表に報告される。

【0057】

【表2】

すぐに、サンプルAはまだ流動性であり、そしてサンプルBは非スランプ性ホットメルトPSAであることが注目された。両組成物を、上記方法に従って試験し、その結果は下記表に示される。

【0059】

【表3】

硬化時間の関数としての力

| | 20分 | 4時間 | 24時間 |
|-------|------------|------------|-------------|
| サンプルA | 20ポンド/1.9 | 18ポンド/8.2 | 43ポンド/19.5 |
| サンプルB | 32ポンド/14.5 | 53ポンド/24.1 | 118ポンド/53.6 |

フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム バトリック ブラッディ
アメリカ合衆国, ミシガン, サンフォー
ド, ウェスト カーティス ロード 595

(72)発明者 ランデル ジェーン シュミット
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, フォスター ロード 5005

(72)発明者 ウィリアム ニール フェントン
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, ノース ジェファークソン ロード
3831

(72)発明者 マイケル レイモンド ストロング
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, リンウッド ドライブ 615

(72)発明者 バーナード バンワート
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, オールド パイン トレイル 2159

(72)発明者 デビッド リロイ スティックルズ
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, パーソンズ コート 2711